

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 833—2017

土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

Soil and sediment - Determination of sulfide -
Methylene blue spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-07-18 发布

2017-09-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	6
10 结果计算与表示.....	7
11 精密度和准确度.....	8
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处理.....	9
附录 A（资料性附录） 气体发生法制备硫化物标准贮备液.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中硫化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省环境监测实验中心、内蒙古环境监测中心站、福州市环境监测中心站、湖南省环境监测中心站、天津市滨海新区环境保护监测站、扬州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2017 年 7 月 18 日批准。

本标准自 2017 年 9 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

警告：实验中所使用的硫酸、盐酸、N, N-二甲基对苯二胺盐酸盐等均具有一定的腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免与这些化学品的直接接触，样品前处理过程应在通风橱中操作。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中硫化物的亚甲基蓝分光光度法。

本标准适用于土壤和沉积物中硫化物的测定。

当取样量为 20 g 时，方法检出限为 0.04 mg/kg，测定下限为 0.16 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分：沉积物分析

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

硫化物 sulfide

指土壤和沉积物中的酸溶性硫化物。

4 方法原理

土壤和沉积物中的硫化物经酸化生成硫化氢气体后，通过加热吹气或蒸馏装置将硫化氢吹出，用氢氧化钠溶液吸收，生成的硫离子在高铁离子存在下的酸性溶液中与N, N-二甲基对苯二胺反应生成亚甲基蓝，于665 nm波长处测量其吸光度，硫化物含量与吸光度值成正比。

5 干扰和消除

在规定条件下，单质硫对硫化物的测定无干扰。亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、硫代硫酸盐对硫化物的测定无干扰。亚硝酸盐可与亚甲基蓝反应，使测定结果偏低，当亚硝酸盐浓度（以 N 计）高于 12.0 mg/kg 时，本方法不适用。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

- 6.1 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 6.2 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$, 优级纯。
- 6.3 氢氧化钠 (NaOH)。
- 6.4 N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 。
- 6.5 硫酸铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 6.6 可溶性淀粉 $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n]$ 。
- 6.7 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 6.8 碘 (I_2)。
- 6.9 碘化钾 (KI)。
- 6.10 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.11 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 6.12 硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.13 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 6.14 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 6.15 重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 基准试剂。

取适量重铬酸钾于称量瓶中,于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h,置于干燥器内冷却,备用。

- 6.16 硫酸溶液: 1+5 (V/V)。

量取 20 ml 硫酸 (6.1) 缓慢注入 100 ml 水中,冷却。

- 6.17 盐酸溶液: 1+1 (V/V)。

量取 250 ml 盐酸 (6.2) 缓慢注入 250 ml 水中,冷却。

- 6.18 抗氧化剂溶液。

称取 2.0 g 抗坏血酸 (6.13)、0.1 g 乙二胺四乙酸二钠 (6.14)、0.5 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于 100 ml 水中,摇匀并贮存于棕色试剂瓶中。临用现配。

- 6.19 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于 1000 ml 水中,摇匀。

- 6.20 N,N-二甲基对苯二胺溶液: $\rho[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}] = 2 \text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g N,N-二甲基对苯二胺盐酸盐 (6.4) 溶于 700 ml 水中,缓缓加入 200 ml 硫酸 (6.1),冷却后用水稀释至 1000 ml,摇匀。此溶液室温下贮存于密闭的棕色瓶内,可稳定三个月。

- 6.21 硫酸铁铵溶液: $\rho[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2] = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 25.0 g 硫酸铁铵 (6.5) 溶于 100 ml 水中,缓缓加入 5.0 ml 硫酸 (6.1),冷却后用水稀释至 250 ml,摇匀。溶液如出现不溶物,应过滤后使用。

- 6.22 淀粉溶液: $\rho[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n] = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 可溶性淀粉 (6.6), 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 50 ml 沸水, 继续煮沸至溶液澄清, 定容至 100 ml, 冷却后贮存于试剂瓶中。临用现配。

6.23 乙酸锌溶液: $\rho[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=1 \text{ g/L}$

称取 1.20 g 乙酸锌 (6.7), 溶于少量水中, 稀释至 1000 ml。

6.24 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.1000 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 4.9032 g 重铬酸钾 (6.15) 溶于 100 ml 水中, 转移至 1000 ml 容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。可保存一年。

6.25 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 1.27 g 碘 (6.8) 溶于 100 ml 水中, 再加入 10.0 g 碘化钾 (6.9), 溶解后转移至 1000 ml 棕色容量瓶, 稀释至标线, 摇匀。临用现配。

6.26 硫代硫酸钠标准溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 24.8 g 硫代硫酸钠 (6.10) 溶于 100 ml 水中, 再加入 1.0 g 无水碳酸钠 (6.11), 溶解后转移至 1000 ml 棕色容量瓶, 用水稀释至标线, 摇匀。贮存于棕色玻璃试剂瓶中, 避光可保存 6 个月。临用现标。如溶液出现浑浊, 则须过滤后标定使用。也可直接购买市售有证标准物质。

标定方法: 在 250 ml 碘量瓶中, 依次加入 1.0 g 碘化钾 (6.9)、50 ml 水和 10.00 ml 重铬酸钾标准溶液 (6.24), 振摇至完全溶解后, 再加入 5.0 ml 硫酸溶液 (6.16), 立即密塞摇匀, 于暗处放置 5 min。取出后, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液 (6.22), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录硫代硫酸钠标准溶液的用量。同时用 10.00 ml 水代替重铬酸钾标准溶液进行空白滴定。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按公式 (1) 计算。

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1000 \times 10.00}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

式中:

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

0.1000——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;

10.00——重铬酸钾标准溶液体积, ml;

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml。

6.27 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)\approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。

准确吸取 10.00 ml 硫代硫酸钠标准溶液 (6.26) 于 100 ml 棕色容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。临用现配。

6.28 硫化物标准贮备液: $\rho(\text{S}^{2-})\approx 100 \text{ mg/L}$ 。

取一定量硫化钠 (6.12) 于布氏漏斗中, 用水淋洗去除表面杂质, 用干滤纸吸去水分后, 称取 0.75 g 于 100 ml 水中溶解, 用中速定量滤纸过滤至 1000 ml 棕色容量瓶中, 定容。临用现标。

标定方法: 在 250 ml 碘量瓶中, 依次加入 10.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.19)、10.00 ml 待标定的硫化物

标准贮备液、20.00 ml 碘标准溶液 (6.25), 用水稀释至约 60 ml, 加入 5.0 ml 硫酸溶液 (6.16), 立即密塞摇匀, 于暗处放置 5 min。取出后, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液 (6.27) 滴定至溶液呈淡黄色时, 加 1 ml 淀粉溶液 (6.22), 继续滴定至蓝色刚好消失, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。同时用 10.00 ml 水代替待标定的硫化物标准贮备液进行空白试验。硫化物标准贮备液的浓度按公式 (2) 计算。

$$\rho(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 16.03 \times 1000}{10.00} \quad (2)$$

式中:

$\rho(\text{S}^{2-})$ ——硫化物标准贮备液的浓度, mg/L;

V_1 ——滴定硫化物标准贮备液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml;

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, ml;

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

16.03 ——硫化物 ($1/2\text{S}^{2-}$) 的摩尔质量, g/mol;

10.00 ——待标定的硫化物标准贮备液体积, ml。

硫化物标准贮备液也可直接购买市售有证标准物质, 或使用气体发生装置制备, 制备方法参见附录 A。

6.29 硫化物标准使用液: $\rho(\text{S}^{2-}) = 10.00 \text{ mg/L}$ 。

移取一定量新标定的硫化物标准贮备液 (6.28) 到已加入 2.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.19) 和 80 ml 水的 100 ml 棕色容量瓶中, 用水定容, 配制成含硫离子浓度为 10.00 mg/L 的硫化物标准使用液。临用现配。

6.30 石英砂: 粒径 0.841 mm ~ 0.297 mm。

6.31 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6.32 防爆玻璃珠。

7 仪器和设备

7.1 分光光度计: 具 10 mm 比色皿。

7.2 酸化-吹气-吸收装置 (图 1): 各连接管均采用硅胶管。

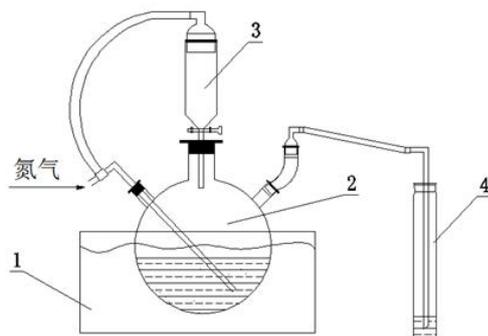
7.3 酸化-蒸馏-吸收装置 (图 2)。

7.4 分析天平: 感量为 0.01 g 和 0.1 mg。

7.5 采样瓶: 200 ml 棕色具塞磨口玻璃瓶。

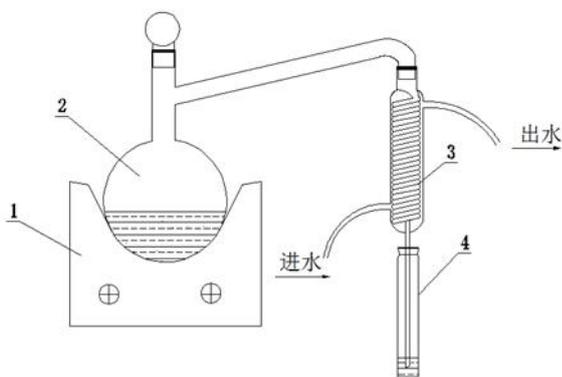
7.6 吸收管: 100 ml 具塞比色管。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。



1——水浴；2——反应瓶；3——加酸分液漏斗；4——吸收管。

图1 硫化物酸化-吹气-吸收装置



1——加热装置；2——蒸馏瓶；3——冷凝管；4——吸收管。

图2 硫化物酸化-蒸馏-吸收装置

8 样品

8.1 样品的采集与保存

按照 HJ/T 166 的相关规定采集土壤样品，按照 GB 17378.3 的相关规定采集沉积物样品。

采集后的样品应充满容器，并密封储存于棕色具塞磨口玻璃瓶（7.5）中，24 h 内测定。也可 4 ℃ 冷藏保存，3 d 内测定。或加入氢氧化钠溶液（6.19）进行固定，土壤样品应使样品表层全部浸润，沉积物样品应保证样品上部形成碱性水封，4 d 内测定。

8.2 样品干物质含量和含水率的测定

在样品测定的同时，按照 HJ 613 的相关规定测定土壤样品的干物质含量，按照 GB 17378.5 的相关规定测定沉积物样品的含水率。

8.3 试样的制备

8.3.1 吹气式试样的制备

称取 20 g 样品（若硫化物浓度高，可酌情少取样品），精确到 0.01 g，转移至 500 ml 反应瓶中，加入 100 ml 水，再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液（6.18），轻轻摇动。量取 10.0 ml 氢氧化钠溶液（6.19）于

100 ml 具塞比色管 (7.6) 中作为吸收液, 导气管下端插入吸收液液面下, 以保证吸收完全。连接好酸化-吹气-吸收装置 (7.2), 将水浴温度升至 100 °C 后, 开启氮气 (6.31), 调整氮气流量至 300 ml/min, 通氮气 5 min, 以除去反应体系中的氧气。关闭分液漏斗活塞, 向分液漏斗中加入 20 ml 盐酸溶液 (6.17), 打开活塞将酸缓慢注入反应瓶中, 将反应瓶放入水浴中, 维持氮气流量为 300 ml/min。30 min 后, 停止加热, 调节氮气流量至 600 ml/min 吹气 5 min 后关闭氮气。用少量水冲洗导气管, 并入吸收液中, 待测。

8.3.2 蒸馏式试样的制备

称取 20 g 样品 (若硫化物浓度高, 可酌情少取样品), 精确到 0.01 g, 转移至 500 ml 蒸馏瓶中, 加入 100 ml 水, 再加入 5.0 ml 抗氧化剂溶液 (6.18), 轻轻摇动, 并加数粒防爆玻璃珠 (6.32)。量取 10.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.19) 于 100 ml 具塞比色管中 (7.6) 作为吸收液, 馏出液导管下端要插入吸收液液面下, 以保证吸收完全。向蒸馏瓶中加入 20 ml 盐酸溶液 (6.17), 并立即盖紧塞子, 打开冷凝水, 开启加热装置, 以 2 ml/min~4 ml/min 的馏出速度进行蒸馏。当比色管中的溶液达到约 60 ml 时, 停止蒸馏。用少量水冲洗馏出液导管, 并入吸收液中, 待测。

注: 试样制备过程中, 应保持吹气或蒸馏装置的气密性, 避免发生漏气。若发生漏气, 试样作废, 重新取样。

8.4 空白试样的制备

用石英砂 (6.30) 代替实际样品, 按照 8.3 制备空白试样。

9 分析步骤

9.1 标准曲线的绘制

取 6 支 100 ml 具塞比色管 (7.6), 各加 10.0 ml 氢氧化钠溶液 (6.19), 分别取 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00 和 7.00 ml 硫化物标准使用液 (6.29) 移入各比色管, 加水至约 60 ml, 沿比色管壁缓慢加入 10.0 ml N, N-二甲基对苯二胺溶液 (6.20), 立即密塞并缓慢倒转一次, 开小口沿壁加入 1.0 ml 硫酸铁铵溶液 (6.21), 立即密塞并充分摇匀。放置 10 min 后, 用水稀释至标线, 摇匀。使用 10 mm 比色皿, 以水作参比, 在波长 665 nm 处测量吸光度。以硫化物含量 (μg) 为横坐标, 以相应的减空白后的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。

注: 显色时, N, N-二甲基对苯二胺溶液和硫酸铁铵溶液均应沿比色管壁缓慢加入, 然后迅速密塞混匀, 避免硫化氢逸出损失。

9.2 试样的测定

9.2.1 吹气式试样的测定

取下比色管, 加水至约 60 ml, 按照 9.1 测定试样吸光度。

9.2.2 蒸馏式试样的测定

取下比色管, 按照 9.1 测定试样吸光度。

9.3 空白试样的测定

按照 9.2 进行空白试样（8.4）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 土壤样品的结果计算

土壤中硫化物的含量 ω_1 (mg/kg) 按照公式 (3) 计算：

$$\omega_1 = \frac{A - A_0 - a}{b \times m \times w_{dm}} \quad (3)$$

式中：

ω_1 ——土壤中硫化物的含量，mg/kg；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

m ——称取土壤样品的质量，g；

w_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%。

10.1.2 沉积物样品的结果计算

沉积物中硫化物的含量 ω_2 (mg/kg) 按公式 (4) 计算：

$$\omega_2 = \frac{A - A_0 - a}{b \times m \times (1 - w)} \quad (4)$$

式中：

ω_2 ——沉积物中硫化物的含量，mg/kg；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——标准曲线的截距；

b ——标准曲线的斜率；

m ——称取沉积物样品的质量，g；

w ——沉积物样品的含水率，%。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/kg 时，结果保留至小数点后两位；当测定结果大于或等于 1.00 mg/kg 时，

结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

采用吹气式前处理，6家实验室对硫化物含量为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.2%~13%、3.4%~9.2%、3.6%~9.7%、2.6%~12%；实验室间相对标准偏差分别为：15%、14%、7.2%、2.8%；重复性限分别为：0.11 mg/kg、0.21 mg/kg、0.48 mg/kg、2.2 mg/kg；再现性限分别为：0.21 mg/kg、0.47 mg/kg、0.68 mg/kg、8.6 mg/kg。

采用蒸馏式前处理，6家实验室对硫化物含量为 0.50 mg/kg、1.50 mg/kg、3.00 mg/kg 和 12.0 mg/kg 的统一样品进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为：6.0%~11%、3.7%~12%、2.5%~7.8%、1.3%~6.8%；实验室间相对标准偏差分别为：5.9%、12%、6.6%、8.7%；重复性限分别为：0.10 mg/kg、0.25 mg/kg、0.38 mg/kg、1.3 mg/kg；再现性限分别为：0.12 mg/kg、0.45 mg/kg、0.58 mg/kg、2.8 mg/kg。

11.2 准确度

采用吹气式前处理，6家实验室对4个实际土壤或沉积物样品进行加标测定，加标浓度为0.50 mg/kg~6.00 mg/kg，加标回收率分别为：70.6%~94.8%、75.9%~94.8%、75.4%~101%、73.4%~92.0%；加标回收率最终值分别为： $(84.6 \pm 17.2) \%$ 、 $(84.8 \pm 15.0) \%$ 、 $(86.9 \pm 21.2) \%$ 、 $(83.2 \pm 14.4) \%$ 。

采用蒸馏式前处理，6家实验室对4个实际土壤或沉积物样品进行加标测定，加标浓度为0.50 mg/kg~6.00 mg/kg，加标回收率分别为：67.5%~92.3%、65.0%~94.2%、71.9%~112%、84.5%~103%；加标回收率最终值分别为： $(78.2 \pm 17.8) \%$ 、 $(78.3 \pm 22.0) \%$ 、 $(85.2 \pm 29.2) \%$ 、 $(89.4 \pm 13.6) \%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品应至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

12.2 标准曲线的测定

标准曲线回归方程的相关系数应大于等于 0.999。

12.3 平行样测定

每批样品应进行 10%的平行双样测定，样品数不足 10 个时，平行样不少于 1 个。平行双样测定结果相对偏差应在 30%以内。

12.4 样品加标回收率测定

每批样品应进行 10%的加标回收率测定，样品数不足 10 个时，加标样不少于 1 个。实际样品加标

回收率应在 60%~110%之间。

13 废物处理

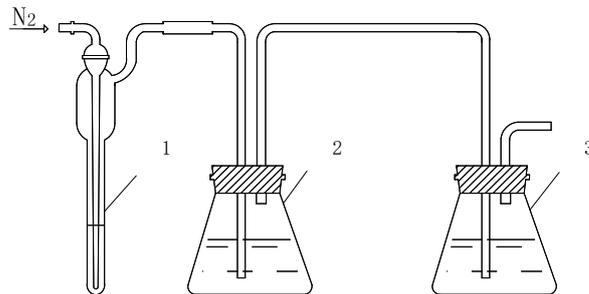
对实验过程中产生的废物，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理，防止对人员及环境造成危害。

附录 A

(资料性附录)

气体发生法制备硫化物标准贮备液

按图 A.1 连接装置, 从瓶 1 通入氮气 (6.31), 吹气 5 min 后, 将 0.25 g 硫化钠 (6.12) 投入瓶 1 中, 迅速盖塞, 调节氮气流速, 以每秒 2 个气泡的速度通氮气约 5 min, 待瓶 3 中的溶液呈微浑浊 (生成硫化锌胶体溶液) 时, 停止通气, 用中速定量滤纸将该溶液过滤至 250 ml 棕色试剂瓶中, 标定后使用。此硫化锌胶体溶液贮于冷暗处可稳定 3~7 d。



1——硫化氢发生器, 内装盐酸溶液 (6.17) 10 ml; 2——洗气瓶, 内装水 200 ml;

3——硫化锌胶体溶液生成器, 内装乙酸锌溶液 (6.23) 200 ml。

图 A.1 硫化物标准贮备液制备装置